

C25D 17/20

## 

WO 03/012176 A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 13. Februar 2003 (13.02.2003)

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer

(31)	internationale ratentiassinkation:	C23D 17/20,
	17/16, 17/06, 17/00	

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08329

(22) Internationales Anmeldedatum:

(F1) Total Control Description (Planta )

26. Juli 2002 (26.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

01118392.8 28. Juli 2001 (28.07.2001) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ALUMINAL OBERFLÄCHENTECHNIK GMBH & CO. KG [DE/DE]; Holzbachstrasse 6, 56249 Herschbach (DE).

#### (72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HELLER, DR., Jörg [DE/DB]; Am Lohmühlchen 28, 51766 Engelskirchen (DE). DE VRIES, Hans (NL/NL); Zuppeldseweg 15, NL-8181 NG Heerde (NL).

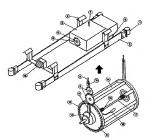
(74) Anwalt: STERNAGEL, FLEISCHER, GODEMEYER & PARTNER; An den Gärten 7, 51491 Overath (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): Al.; AG, Al., AM, AI, AI, AZ, BA, BB, GG, RB, FS, EZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, H, N, IS, P, FE, KG, FP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, ZN, NO, XO, MP, FH, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VW, VI, VZ, AZ, AZ, W.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: DEVICE FOR THE ELECTRODEPOSITION OF ALUMINIUM OR ALUMINIUM ALLOYS FROM ORGANOMETALLIC ELECTROLYTES CONTAINING ALUMINIUM ALKYL

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG ZUM GALVANISCHEN ABSCHEIDEN VON ALUMINUM ODER ALUMINIUMLEGIE-RUNGEN AUS METALLORGANISCHEN ALUMINIUMALKYLHALTIGEN ELEKTROLYTEN



(57) Abstract: The linvention relates to a device for the electrodeposition of aluminium and/or aluminium allys from organometal-lie electrolyses containing an aluminium allys complex, on materials to be coated. Said device comprises a support frames to a treatle and transport recesses, at least one electroplating drum, at least one drive unit for said electroplating drum and or more support arms for the drum. The device is characterised in that the drive unit (3) is located in an enceptualted gas right housing the electroplating drum (13) has a performed internal tube (15), which is arranged along the longitudinal axis of the drum and is open at the side, whereby the lateral openings are located directly opposite the electrolyte supply in the electrolyte container and the electroplating drum (13) consists of a material, which is stable both in aqueous and in organometallic electrolytes at temperatures of up to 110 °C.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW). eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GO, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang Jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

<sup>(57)</sup> Zusammenfassung: Vorrichtung zum galvanischen Abscheiden von Aluminium und/oder Legierungen aus Aluminium aus metallorganischen alumiuniumalkylkomplexhaltigen Elektrolyten auf zu beschichtenden Materialien bestehend aus einem Tragrahmen mit Auflagebock und Transportaufnahmen, mindestens einer Galvanisiertrommel, mindestens einer Antriebseinheit für die Galvanisiertrommel und einem oder mehreren Tragarmen für die Galvanisiertrommel, dadurch gekennzeiehnet, dass die Antriebseinheit (3) in einem gekapselten gasdiehten Gehäuse angeordnet ist, die Galvanisiertrommel (13) ein perforiertes Innenohr (15) besitzt, das entlang ihrer Längsachse angeordnet und seitlich geöffnet ist und wobei die seitlichen Öffnungen direkt gegenüber der Elektrolyteinspeisung im Elektrolytbehälter angeordnet sind die Galvanisiertrommel (13) aus einem Material besteht, das sowohl in wässieren als auch in metallorganischen Elektrolyten bei Temperaturen bis 110°C beständig ist.

Vorrichtung zum galvanischen Abscheiden von Aluminium oder Aluminiumlegierungen aus metallorganischen aluminiumalkylhaltigen Elektrolyten

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum galvanischen Abscheiden von Aluminisum oder Aluminiumlegierungen aus metallorganischen aluminiumalkylhaltigen Elektrolyten bestehend aus einem Tragrahmen mit Auflagebock und Transportaufnahmen, mindestens einer Galvanisiertrommel, mindestens einer Antriebseinheit für die Galvanisiertrommel und einem oder mehreren Tragarmen für die Galvanisiertrommel.

10

Die galvanische Beschichtung von Kleinteilen und Schüttgut in wässriger Lösung wie z. B. das Vernickeln oder Verzinken erfolgt üblicherweise in rotierenden, perforierten Trommeln aus Polyethylen oder Polypropylen. Diese Trommeln werden mittels Elektromotoren angetrieben, die in einem Kunststoffgehäuse im Traggestell angeordnet sind. Die Stromübertragung auf die zu beschichtende Ware geschieht meistens mittels flexibler Kupferlitzen, die seitlich an den Trommeln angeordnet sind und zur Verhinderung von unerwünschten Aufwachsungen von Metall durch einen Weich-PVC-Schlauch umhüllt sind.

- Eine galvanische Abscheidung von Aluminium oder Aluminiumlegierungen ist aufgrund der sehr niedrigen Potentiallage von Aluminium aus wässrigen Lösungen nicht möglich. Es ist daher notwendig, die galvanische Abscheidung aus nichtwässrigen organischen Systemen vorzunehmen. Hierzu werden insbesondere aluminiumalkylhaltige Elektrolyte verwendet. Dabei werden üblicherweise organische Lösungsmittel eingesetzt. Die Abscheidung von feinkristallinem glattem Aluminium und Aluminiumlegierungsschichten gelingt daher hervorragend aus wasserfreien aluminiumalkylorganischen Elektrolytsystemen, wobei die Aluminiumalkylkomplexe in aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol gelöst werden.
- Die in der wässrigen Galvanik eingesetzten Galvanisiertrommeln sind jedoch in organischen Elektrolytsystemen nicht verwendbar. Dies hängt mit den verwendeten organischen Lösungsmitteln zusammen und mit den Betriebstemperaturen von 90 bis 100 °C bei denen diese Galvanisierung durchgeführt wird. Bei diesen Tem-

peraturen und in den entsprechenden organischen Lösungsmitteln sind die üblichen Trommeln für wässrige Systeme nicht beständig. Sie zerfallen oder lösen sich auf und können daher die Elektrolyte verunreinigen. Es besteht weiterhin die Gefahr, dass sich die Trommeln so stark verziehen, dass die mechanische Stabis lität nicht mehr gewährleistet ist.

Aus dem Stand der Technik sind aber auch Galvanisiersysteme für Schüttgut bekannt, die in organischen Medien, insbesondere zur Aluminiumabscheidung, benutzt werden. Diese konnten sich jedoch in der Praxis bisher nicht durchsetzen.

10

Hierzu gehört auch der in der EP 0 042 503 A1 beschriebene Stand der Technik.

Dort wird eine Vorrichtung zum galvanischen Abscheiden von Aluminium aus organischen Elektrolyten beschrieben. Diese Erfindung hat sich zum Ziel gesetzt, eine Vorrichtung zu schaffen, bei der zum Be- und Entladen der Galvanisiertromsel diese nicht mehr aus dem Galvanisiertrog entnommen werden braucht. Dieser Stand der Technik beschreibt, dass zum Füllen der Galvanisiertrommel eine in das Innere des Galvanisiertroges über eine Schleuse führende Transporteinrichtung für die zu beschichtenden Teile eingesetzt wird, die über einer verschließbaren Offnung der Galvanisiertrommel endet. Das Offnen und Verschließen der Trommel kann von außen vorgenommen werden, und zum Entleeren der Trommel ist ein mit Inertgas und Inertflüssigkeit beaufschlagbarer Ablassbehälter vorgesehen, der unterhalb des Galvanisiertroges angeordnet ist und mit diesem über ein absperrbares rohrförmiges Verbindungsstück in Verbindung steht.

25 Bei diesem Stand der Technik handelt es sich um eine sehr aufwendige Konstruktion einer Galvanisiertrommel, die sich in der Praxis bisher nicht durchsetzen konnte

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Vorrichtung zum galvanischen Abscheiden von Aluminium aus organischen Elektrolytsystemen zu schaffen, in der die Galvanisiertrommel so modifiziert wird, dass sie in den eingesetzten Medien und bei den angewandten Temperaturen beständig ist, über einen sicheren Antrieb in brennbaren Medien verfügt und trotzdem eine qualitativ hochwertige Beschichtung mit Aluminium oder dessen Legierungen ermöglicht.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Vorrichtung, bei der die Antriebseinheit 3 in seinem gekapselten gasdichten Gehäuse angeordnet ist, die Galvanisiertrommel 13 ein perforiertes Innenrohr 15 besitzt, das entlang ihrer Längsachse angeordnet und seitlich geöffnet ist, wobei die seitlichen Öffnungen direkt gegenüber der Elektrolyteinspeisung im Elektrolytbehälter angeordnet sind, und wobei die Galvanisiertrommel 13 aus einem Material besteht, das sowohl in wässrigen als auch in metallorganischen Elektrolyten bei Temperaturen bis 110 °C beständig ist.

Durch die Kapselung der Antriebseinheit in einem gasdichten Gehäuse wird der Antrieb der Trommel in brennbaren Flüssigkeiten erheblich sicherer gestaltet. Der Kasten besteht vorzugsweise aus Edelstahl, und die Antriebswelle für die Trommel wird mittels einer gasdichten Wellendurchführung mit Dichtung, bevorzugt aus Polytetrafluorethylen, durch die Gehäusewand geführt.

Zur Absicherung des Antriebsmotors und als zusätzliche Sicherheit gegen Eindringen von brennbaren organischen Lösemitteln wird der Gehäusekasten mit Inertgas wie beispielsweise Stickstoff oder Argon geflutet und mit einem Überdruck von vorzugsweise 0,1 bis 0,3 bar versehen. Das Gehäuse ist weiterhin mit einem Füllventil und einem Überdruckablassventil mit Rückschlagklappe ausgerüstet.

Bei jedem Belade- /Entladevorgang wird auf der Station automatisch über das
Füllventil Inertgas in das Gehäuse der Antriebseinheit eingespeist mit einem
Druck, der etwa 0,1 bis 0,2 bar über dem eingestellten Wert des Ablassventils
liegt. Dabei wird die Inertgasatmosphäre im Gehäuse der Antriebseinheit nach
jedem Beschichtungsvorgang gespült und der Überdruck im Gehäuse nach jedem
Zyklus neu eingestellt. Die Spülzeit bzw. Inertgas-Spülmenge wird über die Anlagensteuerung festgelegt.

Ein weiteres Problem der aus dem Stand der Technik bekannten Galvanisiertrommeln ist die Beständigkeit des Trommelmaterials. Herkömmliche Trommel-

materialien wie beispielsweise Polyethylen und Polypropylen sind auf Dauer in den organischen Lösungsmitteln, die für die Aluminiumbeschichtung verwendet werden, nicht stabil.

5 Dieses Problem wird gelöst durch Verwendung von geeigneten Kunststoffen, die sich nicht in organischen Lösungsmitteln lösen und mit Glasfaser verstärkt sind. In bevorzugter Weise sind die Galvanisiertrommeln aus mindestens glasfaserverstärktem Polyphenylensulfid mit einem Glasfaseranteil von mindestens 40 % hergestellt. Dies gewährleistet die chemische Beständigkeit der Galvanisiertrommeln bei Einsatztemperaturen im Elektrolyt bis 110 °C als auch die Abriebbeständigkeit.

In bevorzugter Ausführungsform werden auch die Antriebszahnräder aus diesem Material hergestellt. Zusätzlicher Vorteil ist, dass das Material auch in verdünnten Säuren und Laugen beständig ist, so dass die Vor- und Nachbehandlung der zu galvanisierenden Teile in wässrigen Systemen, wie Säuren und/oder Laugen ohne Umfüllen in derselben Trommel stattfinden kann.

Die Ausrüstung der Galvanisiertrommel mit einem perforierten Innenrohr führt zu einer Verbesserung der Elektrolytumwälzung. Bei der galvanischen Metallabscheidung aus organischen Elektrolyten spielt die Elektrolytumwälzung eine äußerst wichtige Rolle, da bedingt durch die begrenzte Löslichkeit der metallorganischen Komplexe bei ungenügender Umwälzung des Elektrolyts sehr schnell eine Metallionenverarmung in der Flüssigkeitsgrenzschicht am Produkt auftreten kann. Dies führt zu qualitativen Einbußen bei der Beschichtung der Materialien, insbe-25 sondere zur Verbrennung der zu beschichtenden Materialien, zu rauhen und unebenen Schichten und u.U. sogar zu Elektrolytzersetzung. Dieses Problem tritt besonders bei der Legierungsabscheidung von Aluminium auf, wird aber auch bei reinen Aluminiumabscheidungen beobachtet. Um dieses Problem zu vermeiden, ist die erfindungsgemäße Vorrichtung in der Trommel mit einem perforierten Innenrohr ausgerüstet, welches entlang der Längsachse der Galvanisiertrommel angeordnet ist und über seitliche Öffnungen zur Behälterwand des Elektrolytbehälters verfügt. Beim Absetzen der erfindungsgemäßen Vorrichtung im Elektrolysebad befinden sich die seitlichen Öffnungen dieses Innenrohrs direkt gegenüber WO 03/012176 PCT/EP02/08329 5

den Elektrolyteinspeiseleitungen in der Behälterwand. Hierdurch wird erreicht, dass während der Beschichtung mit hoher Geschwindigkeit direkt frischer Elektrolyt durch das Innenrohr zum Beschichtungsgut gepumpt wird, so dass ein guter Austausch sicher gestellt ist und die oben beschriebenen Nachteile nicht auftreten können. Weiterhin ist es möglich, in einer bevorzugten Ausführungsform in diesem Innenrohr eine zusätzliche Hilfsanode anzuordnen, damit so die lokale Metallionenkonzentration noch gesteigert werden kann und die Beschichtungsgeschwindigkeit erhöht wird.

Im Stand der Technik sind die Tragarme üblicher Trommeln meistens gummiert und damit in organischen Elektrolytbädern nicht beständig. Dies gilt auch für die übliche PVC-Ummantelung der Stromleiterbahnen für den Elektrolytstrom Bei Verwendung einer solchen Anordnung ist daher mit einer Aufwachsung von Metall auf den Stromschienen zu rechnen. Erfindungsgemäß wird dieses Problem daturch gelöst, dass der Tragarm als Hohlkörper aus Stahl besteht, mit einem Kern aus Polyphenylensulfid. In diesem Kern aus Isolationsmaterial ist die Stromschiene für den Elektrolysestrom angeordnet. Erst im Trommelinneren wird im Lager des Tragarms der Anschluss zwischen Stromschiene und Kontaktbirne in der Ware hergestellt. Durch diese Art der Konstruktion entfällt die Notwendigkeit, die Stromschiene zusätzlich gegen ungewünschtes Aufwachsen von Metall zu schützen. Der Tragarm selber liegt nicht am elektrischen Potential und wird zusätzlich außen durch eine aufgebrachte Kunststoffschicht in bevorzugter Weise aus PVDF (Polyvinylidenfluorid) oder thermoplastischen Fluorkohlenstoffen auf der Basis von Ethylen und Chlortrifluorethylen geschützt.

Die nachfolgende Figur 1 soll die Erfindung näher erläutern. Die Ziffer 1 bezeichnet den Tragrahmen mit Auflagebock, der die einzelnen Elemente der Vorrichtung, die Galvanisiertrommel, die Antriebseinheit und die Tragarme enthält. Am Tragrahmen sind Transportaufnahmen 4 angeordnet, die zum Absenken oder Heben der Vorrichtung in die jeweiligen Elektrolyt- oder Spülbäder dienen.

25

Im Tragrahmen ist der gekapselte Antriebsmotor 3 angeordnet, der elektrisch isoliert aufgehängt ist und über eine gasdichte Wellenzuführung 5 verfügt. Am Ende der Welle ist ein Antriebszahnrad 6 angeordnet, das in bevorzugter Weise aus Polyphenylensulfid besteht. Über diese Antriebszahnräder wird die Galvanisiertrommel 13, die bevorzugt aus glasfaserverstärktem Polyphenylensulfid besteht, angetrieben. Die Galvanisiertrommel 13 ist über die Tragarme 11 mit dem Tragsrahmen 1 verbunden. Die Tragarme 11 bestehen in bevorzugter Weise aus Edelstahl, sind hohl und außen beschichtet mit fluorhaltigen Polymeren. Im Hohlraum der Tragarme 11 befindet sich Isolationsmaterial, in dem die Stromschienen für den Elektrolysestrom angeordnet sind 9, 10. Die Ziffer 12 bezeichnet den Lagerbock für die Galvanisiertrommel. Die Galvanisiertrommel besitzt perforierte Seiterwände 14 sowie ein perforiertes Innenrohr 15, das seitlich offen ist. Durch dieses Rohr kann vorzugsweise eine innere Hilfsanode 17 in die Trommel eingeführt werden, um höhere Elektrolytkonzentrationen am Beschichtungsmaterial zu erzielen. Die Ziffer 18 bezeichnet die in der Trommel angeordneten Abnahmekontakte, die vorzugsweise aus Kupfer bestehen.

Im Inneren der Galvanisiertrommel befinden sich weiterhin flexible Stromübertragungskontakte 16.

15

Die Ziffer 9 bezeichnet die Stromzuleitung für das Beschichtungsgut. Diese ist in-20 nerhalb der Trommelhalterung isoliert. Die Ziffer 7 bezeichnet die Inertgasentlüftung des Gehäuses der Antriebseinheit mit Rückschlagklappe.

Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung können qualitativ hochwertige Beschichtungen mit Aluminium oder Aluminiumlegierungen vorgenommen werden. Auch Beschichtungen mit Magnesium und Magnesiumlegierungen sind möglich, wobei dann die entsprechenden magnesiumalkylhaltigen Elektrolyte eingesetzt werden. Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist dabei lange haltbar und kann auch in wässrigen Systemen, beispielsweise für Spülvorgänge, eingesetzt werden.

#### Bezugszeichen

- Auflagebock
- Stromschiene
- Gekapselter Antriebsmotor, elektrisch isoliert aufgehängt
- Transportaufnahmen
- Gasdichte Wellendurchführung
- Antriebszahnräder
- 7. Inertgasentlüftung des Motorgehäuses mit Rückschlagklappe
- 10 8. Inertgasspülventil
  - 9. Stromzuleitung für Beschichtungsgut, isoliert innerhalb Trommelhalterung
  - 10. Isolationsmaterial innerhalb Halterung
  - 11. Trommelhalterung aus Edelstahl, außen beschichtet mit PVDF/Halar
  - 12. Lagerbock für Trommel
- 15 13. Trommel aus Glasfaser verstärktes PPS
  - Perforierte Seitenwände
  - 15. Perforiertes Innenrohr
  - 16. Flexible Stromübertragungskontakte
  - 17. Innere Hilfsanode
- 20 18. Abnahmekontakte

5

10

15

20

25

3.0

#### Patentansprüche

 Vorrichtung zum galvanischen Abscheiden von Aluminium und/oder Legierungen aus Aluminium aus metallorganischen aluminiumalkylkomplexhaltigen Elektrolyten auf zu beschichtenden Materialien bestehend aus einem Tragrahmen mit Auflagebock und Transportaufnahmen, mindestens einer Galvanisiertrommel, mindestens einer Antriebseinheit für die Galvanisiertrommel und einem oder mehreren Tragarmen für die Galvanisiertrommel, dadurch gekennzeichnet, dass

die Antriebseinheit (3) in einem gekapselten gasdichten Gehäuse angeordnet ist.

die Galvanisiertrommel (13) ein perforiertes Innenrohr (15) besitzt, das entlang ihrer Längsachse angeordnet und seitlich geöffnet ist und wobei die seitlichen Öffnungen direkt gegenüber der Elektrolyteinspeisung im Elektrolytbehälter angeordnet sind.

die Galvanisiertrommel (13) aus einem Material besteht, das sowohl in wässrigen als auch in metallorganischen Elektrolyten bei Temperaturen bis 110 °C beständig ist.

- Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Galvanisiertrommel (13) aus mit mindestens 40 Gew-% mit Glasfaser verstärktem Polyphenylensulfid besteht.
- Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Antriebseinheit (3) mit einer automatischen Spül- und Druckhaltevorrichtung für Inertgas versehen ist.
- Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass im Innenrohr (15) zur Steigerung der Metallionenkonzentration eine Hilfsanode (17) angeordnet ist,

 Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Antriebseinheit (3) eine Antriebswelle aufweist, die über eine gasdichte Wellendurchführung (5) aus Polytetrafluorethylen durch die Gehäusewand der Antriebseinheit (3) geführt wird.

 Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Tragarme (11) Hohlkörper aus Stahl sind und mit einem Kern (10) aus Polyphenylensulfid ausgerüstet sind.

10

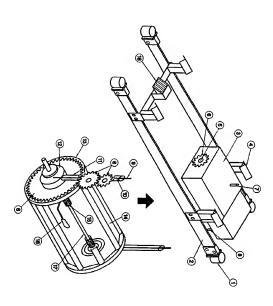
5

 Vorrichtung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Tragarme an der Außenseite mit einer Kunststoffschicht aus Polyvinylidenfluorid oder einem thermoplastischen Fluorkohlenstoff auf Basis von Ethylen und Chlortrifluorethylen beschichtet sind.

15

 Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Kern aus Polyphenylensulfid die Stromschienen für den Elektrolysestrom angeordnet sind. WO 03/012176 PCT/EP02/08329 1/1

Fig.



### INTERNATIONAL SEARCH REPORT



A. CLASS	FICATION OF SUBJECT	T MATTER		
TPC 7	FICATION OF SUBJEC	C25017/16	C25D17/06	C25D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category \* Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Rejevent to claim No. Α US 3 767 554 A (NOONAN W) 1,2 23 October 1973 (1973-10-23) column 3; claims Α DE 195 19 492 A (MIELE & CIE) 1.2 28 November 1996 (1996-11-28) column 2, line 52-62; claims 1,3,4 US 4 287 672 A (HENIG HANS) 1,2 8 September 1981 (1981-09-08) column 5, line 46-51 Α EP 0 857 516 A (PROTECTIVE FINISHING GROUP 1.3 LIM) 12 August 1998 (1998-08-12) column 2, line 12-28 column 4, line 16 -column 5, line 23 -/--X Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. \* Special categories of cited documents : "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "A" document defining the general state of the lart which is not considered to be of particular relevance. 'E' earlier document but published on or after the International 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone filing date \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is clied to establish the publication date of another "V" document of perticular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-ments, such combination being obvious to a person skilled in the art. citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means \*P\* document published prior to the international filing date but later then the priority date claimed "A" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 31 October 2002 07/11/2002 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 Nt. – 2280 HV Rijewijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Zech. N Fax: (+31-70) 340-3016

Form PCT//SA/210 (second sheet) (July 1992)

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT



C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category \* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. CH 537 984 A (UNIVERSO SA) 1,4 15 June 1973 (1973-06-15) the whole document DE 195 41 231 A (HENIG HANS) 1.4 7 May 1997 (1997-05-07) column 7, line 45 -column 8, line 18 Α US 4 994 163 A (LIN SHENG R) 1.4 19 February 1991 (1991-02-19) figures 2-4 DATABASE WPI 1.5 Section Ch. Week 197545 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M13, AN 1975-75078W XP002185826 & JP 50 031861 B (KITASHIRO K). 15 October 1975 (1975-10-15) abstract EP 0 209 015 A (SIEMENS AG) Α 1 21 January 1987 (1987-01-21) column 3, paragraph 4 column 4, paragraph 4; figure US 3 479 272 A (SANDROCK PAUL W) 1 18 November 1969 (1969-11-18) column 2, paragraph 3 US 3 969 212 A (SINGLETON ALBERT ET AL) 5 13 July 1976 (1976-07-13) column 8. line 8-19 DE 298 18 476 U (LINNHOFF & PASTERNAK 7 GMBH) 14 January 1999 (1999-01-14) page 2, line 31-33 page 3, line 20,21 figure

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members



						01/ [1	UL, UUSES
	tent document in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US	3767554	Α	23-10-1973	US	3716470	A	13-02-1973
DE	19519492	Α	28-11-1996	DE	19519492	A1	28-11-1996
US	4287672	A	08-09-1981	DE	2836183		21-02-1980
				AT	363293		27-07-1981
				AT	554979		15-12-1980
				CH	642163		30-03-1984
				FR	2433719		14-03-1980
				NL	7906292		20-02-1980
				SE 	7906833	A	19-02-1980
EΡ	0857516	Α	12-08-1998	GB	2321864		12-08-1998
				EP	0857516	A2	12-08-1998
СН	537984	Α	15-06-1973	NONE			
DE	19541231	Α	07-05-1997	DE	19541231	A1	07-05-1997
US	4994163	Α	19-02-1991	NONE			
JP	50031861	В	15-10-1975	NONE			
EP	0209015	Α	21-01-1987	AT	41178	T	15-03-1989
				AT	37568	T	15-10-1988
				AT	50292		15-02-1990
				CA	1296290		25-02-1992
				CA	1296291		25-02-1992
				DE	3660818		03-11-1988
				DE	3662281		13-04-1989
				DE	3668917		15-03-1990
				EP	0209766		28-01-1987
				EP	0209015		21-01-1987
				EP	0209016		21-01-1987
				JP	62013597		22-01-1987
				JP US	62013598 4670120		22-01-1987 02-06-1987
				US	40/0120		20-10-1987
					4/01248	^	20-10-198
US 	3479272	A	18-11-1969	NONE			
US	3969212	Α	13-07-1976	CA	1034349		11-07-1978
				DE	2614375		21-10-1976
				GB	1549728		08-08-1979
				JP	51122628	Α	26-10-1976
<b></b>	29818476	U	14-01-1999	DE	29818476	111	14-01-1999

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



A KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C25D17/20 C25D17/16 C25D17/06 C25D17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Rechercherter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  $IPK \ 7 \qquad C25D$ 

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstotf gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Rechorche konsultierte elektronische Dalenbank (Name der Datenbank und evil. verwendele Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabi	Betr. Anspruch Nr.			
Α	US 3 767 554 A (NOONAN W) 23. Oktober 1973 (1973-10-23) Spalte 3; Ansprüche		1,2		
A	DE 195 19 492 A (MIELE & CIE) 28. November 1996 (1996-11-28) Spalte 2, Zeile 52-62; Ansprüche	1,3,4	1,2		
A	US 4 287 672 A (HENIG HANS) 8. September 1981 (1981-09-08) Spalte 5, Zeile 46-51	1,2			
A	EP 0 857 516 A (PROTECTIVE FINISH LIM) 12. August 1998 (1998-08-12) Spalte 2, Zeile 12-28 Spalte 4, Zeile 16 -Spalte 5, Zei		1,3		
	-	/			
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Slehe Anhang Patentfamilie			
"A" Veröffe aber n "E" älteres Anme "L" Veröffe scheir ander soll or ausge "O" Veröffe eine E "P" Veröffe	milichung, die den aligemeinen Ständt der Technick deliniert, cht als besonders bederdem anzuschen ist Dekument, das jedoch end am oder nach dem internationalen dedam verfellmeitet verden ist milichung, die geetgnet ist, einen Prioritätisanspruch zweitenfall er- nen zu seisen, der durch die das Veröffenlichungsbelinm einer mi im Recherchenbericht genannten Veröffenlichung beliegt werden mi im Recherchenbericht genannten Veröffenlichung beliegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist ybei prioritätische der de sich einem ein der de sich einem der den sich einem der den sich einem der den sich werden sich wie der den sich einem der den sich einem Grund angegeben ist ybei der den sich eine der den sich eine der den sich eine der den sich eine der den sich eine der den sich eine der den sich eine der den sich eine der den sich eine der den sich eine der den sich eine der den sich eine der der den sich eine der den sich eine der den sich eine der der der den sich eine der den sich eine der der den sich eine der der den sich eine der der der den sich eine der der der der der der der der der der	**T Speiner verpflenstizutung, die nach dem internationalen Annehde datum Annehden führ sich stellt sich sich sich sich sich sich sich sich			
Datum des	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	cherchenberichts		
3	1. Oktober 2002	07/11/2002			
Name und I	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentarnt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel (+317-70) 340-2940, Tx. 31 651 epo nl,	Bevollmächtigter Bediensteter			
	Fax: (+31-70) 340-3016	Zech, N			

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT



C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategorie\* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle Betr. Anspruch Nr. CH 537 984 A (UNIVERSO SA) 1.4 15. Juni 1973 (1973-06-15) das ganze Dokument DE 195 41 231 A (HENIG HANS) Α 1,4 7. Mai 1997 (1997-05-07) Spalte 7, Zeile 45 -Spalte 8, Zeile 18 Α US 4 994 163 A (LIN SHENG R) 1.4 19. Februar 1991 (1991-02-19) Abbildungen 2-4 DATABASE WPI 1,5 Α Section Ch. Week 197545 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M13, AN 1975-75078W XP002185826 & JP 50 031861 B (KITASHIRO K), 15. Oktober 1975 (1975-10-15) Zusammenfassung Α EP D 209 015 A (SIEMENS AG) 21. Januar 1987 (1987-01-21) Spalte 3, Absatz 4 Spalte 4, Absatz 4: Abbildung Α US 3 479 272 A (SANDROCK PAUL W) 1 18. November 1969 (1969-11-18) Spalte 2, Absatz 3 US 3 969 212 A (SINGLETON ALBERT ET AL) 13. Juli 1976 (1976-07-13) Spalte 8. Zeile 8-19 DE 298 18 476 U (LINNHOFF & PASTERNAK GMBH) 14. Januar 1999 (1999-01-14) Seite 2, Zeile 31-33 Seite 3, Zeile 20,21 Abb 1 I dúna

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffenlitig en, die zur selben Patentfamilie gehören



-						PC 1/EP	02/08329
	echerchenbericht rtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Aitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US	3767554	Α	23-10-1973	US	3716470	) A	13-02-1973
DE	19519492	Α	28-11-1996	DE	19519492	2 A1	28-11-1996
US	4287672	A	08-09-1981	DE AT AT CH FR NL SE	2836183 363293 554979 642163 2433719 7906292 7906833	B B D A B A5 D A1 P A ,B,	21-02-1980 27-07-1981 15-12-1980 30-03-1984 14-03-1980 20-02-1980 19-02-1980
EP	0857516	A	12-08-1998	GB EP	2321864 0857516		12-08-1998 12-08-1998
СН	537984	Α	15-06-1973	KEINE			
DE	19541231	A	07-05-1997	DE	19541231	A1	07-05-1997
US	4994163	Α	19-02-1991	KEINE			
JP	50031861	В	15-10-1975	KEINE			
EP	0209015	A	21-01-1987	AT AT CA CA DE DE EP EP JP US US	41176 37568 50292 1296299 1296299 3660818 3668281 0209766 0209016 6201359 6201359 4670124	3 T 7 A1 1 A1 3 D1 1 D1 7 D1 5 A1 5 A1 6 A1 7 A	15-03-1989 15-10-1988 15-02-1990 25-02-1992 03-11-1988 13-04-1989 15-03-1990 28-01-1987 21-01-1987 22-01-1987 22-01-1987 20-06-1987
US	3479272	Α	18-11-1969	KEINE			
US	3969212	A	13-07-1976	CA DE GB JP	1034349 2614379 1549728 51122628	5 A1 3 A	11-07-1978 21-10-1976 08-08-1979 26-10-1976
DE	29818476	U	14-01-1999	DE	29818476	5 U1	14-01-1999